

DOCKET NO.: 264743US0PCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Alfred HOFRICHTER, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/FR03/02458

INTERNATIONAL FILING DATE: August 4, 2003

FOR: PROCESS FOR THE FORMATION OF A COATING ON A PLASTIC WINDOW

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**  
**AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313


Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

**COUNTRY**  
France**APPLICATION NO**  
02 10021**DAY/MONTH/YEAR**  
06 August 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/FR03/02458. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

Customer Number

**22850**

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

# BREVET D'INVENTION

**CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION**

REC'D 21 NOV 2003

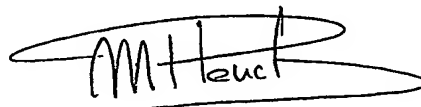
WIPO PCT

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 06 NOV. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets



Martine PLANCHE

**DOCUMENT DE PRIORITÉ**

**PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)**

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

**4074**  
N° 11354\*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

**Important** Remplir impérativement la 2ème page.

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 190500

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>6 AOUT 2002</b> LIEU <b>75 INPI PARIS B</b> N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI <b>0210021</b> DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>- 6 AOUT 2002</b>		<b>1</b> NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE  Jean-Pierre LEBAS SAINT-GOBAIN RECHERCHE SERVICE DES BREVETS 39 QUAI LUCIEN LEFRANC 93300 AUBERVILLIERS	
<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif) PL2 2002052FR			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b> <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date ____/____/____	
ou demande de certificat d'utilité initiale		N° _____ Date ____/____/____	
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/> N° _____ Date ____/____/____	
<b>3 TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) PROCÉDE DE FORMATION D'UN REVETEMENT SUR UN VITRAGE EN MATIERE PLASTIQUE			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR</b>		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	18 AVENUE D'ALSACE	
	Code postal et ville	92400 COURBEVOIE	
Pays		FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			

BEST AVAILABLE COPY

REMISE DES FIEBES DATE <b>5 AOUT 2002</b> LIEU <b>75 INPI PARIS B</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0210021</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		DB 540 W / 190600	
<b>Vos références pour ce dossier :</b> (facultatif)		PL2 2002052 FR	
<b>6 MANDATAIRE</b>			
Nom		LEBAS	
Prénom		Jean-Pierre	
Cabinet ou Société		SAINT-GOBAIN RECHERCHE	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		422-5/S.006	
Adresse	Rue	39 QUAI LUCIEN LEFRANC	
	Code postal et ville	93300	AUBERVILLIERS
N° de téléphone (facultatif)		01 48 39 59 53	
N° de télécopie (facultatif)		01 48 34 66 96	
Adresse électronique (facultatif)			
<b>7 INVENTEUR (S)</b>			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> Établissement immédiat <input type="checkbox"/> Établissement différé	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en deux versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) Jean-Pierre LEBAS 422-5/S.006		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>  J. GUICHET	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

## PROCEDE DE FORMATION D'UN REVETEMENT SUR UN VITRAGE EN MATIERE PLASTIQUE

La présente invention a trait aux vitrages en matière plastique.

5        Leur intérêt est par exemple lié à une recherche d'allègement sur divers types de véhicules ou à l'obtention de formes complexes. Diverses matières plastiques transparentes peuvent être employées, telles que polycarbonate, polyméthacrylate de méthyle, polypropylène, polyuréthane, polyvinylbutyral, poly(téréphtalate d'éthylèneglycol), poly(téréphtalate de butylèneglycol), résine  
10    ionomère telle que copolymère éthylène/acide (méth)acrylique neutralisé par une polyamine, copolymère cyclooléfinique tel qu'éthylène/norbornène ou éthylène/cyclopentadiène, copolymère polycarbonate/polyester, copolymère éthylène/acétate de vinyle et similaires, seuls ou en mélanges.

La rayabilité relative des substrats en matière plastique justifie la  
15    formation quasi-généralisée de revêtements protecteurs anti-rayures dans les applications en tant que vitrages notamment. Les revêtements constitués par exemple de carbone, hydrogène, silicium et oxygène, peuvent être formés selon tous procédés connus de dépôt de couches minces, notamment des techniques de dépôt exothermique, sous vide, à pression plus ou moins réduite  
20    ou atmosphérique; à cet égard peuvent être cités les procédés de PEGVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) désigné par la suite CVD plasma, évaporation par faisceau d'électrons, magnétron à pulvérisation cathodique, CVD assisté ioniquement, CVD par source ionique....

Ces couches peuvent contenir des agents anti-UV et/ou être associées à  
25    une ou plusieurs autres couches fonctionnelles.

Les inventeurs ont constaté la création de microfissurations particulièrement sensibles pour les couches à bonne résistance à l'abrasion et aux rayures et d'autant plus importante que le vitrage est utilisé à température élevée, les plages d'utilisations admises en général pour les véhicules  
30    automobiles étant de  $-30^{\circ}\text{C}$  à  $90^{\circ}\text{C}$ , ou plus largement  $-40^{\circ}\text{C}$  à  $100^{\circ}\text{C}$ , et de  $-70^{\circ}\text{C}$  à  $100^{\circ}\text{C}$  pour les avions. D'autre part la demande EP 1 022 354 A2 décrit le chauffage du substrat en matière plastique préalablement à la formation d'une couche par CVD plasma sans même mentionner une éventuelle création de fissures.

Les inventeurs ont à présent défini les critères permettant de retarder considérablement, sinon de supprimer la formation de fissures, même lors d'utilisations du vitrage en matière plastique à températures relativement élevées, de l'ordre de 100°C par exemple.

5 A cet effet, l'invention a pour objet un procédé de formation d'un revêtement sur au moins une partie d'un substrat en matière plastique, se distinguant par le fait d'être effectué à une température au moins égale à la température maximale d'utilisation du substrat revêtu moins 20°C. Cette température est celle à laquelle le substrat lui-même est stabilisé dès le début  
10 de la formation proprement dite du revêtement. Ainsi la création de microfissures est-elle considérablement retardée même quand le substrat revêtu est utilisé à température élevée, de l'ordre de 100°C et plus notamment.

De manière privilégiée dans le cadre de l'invention, le procédé met en œuvre une CVD plasma. Un revêtement à base de silicium, oxygène, carbone,  
15 hydrogène entre autres, et à propriétés réglables est obtenu à partir d'un ou plusieurs précurseurs tels que silane, hexaméthylidisiloxane, tétraméthylidisiloxane...

Cette technique permet aussi aisément de former des empilements de couches. On procède à pression plus ou moins réduite ou atmosphérique, avec  
20 des micro-ondes ou des radiofréquences.

De préférence, le procédé est mis en œuvre à une température au moins égale à la température maximale d'utilisation du substrat revêtu.

Il est en outre souhaitable, dans le cas de substrats transparents pour lesquels une qualité optique est requise, d'effectuer le procédé à une  
25 température inférieure à la température de dégradation de la matière plastique. Par ces termes, on entend par exemple la température de ramollissement, de fusion ou de transition de phase de la matière plastique, à laquelle elle commence à se déformer. Ainsi quand le substrat est en polycarbonate, la formation du revêtement est-elle effectuée à une température n'excédant pas  
30 en général 125°C, ou jusqu'à 135°C pour des grades particuliers.

Dans une réalisation avantageuse de l'invention, le procédé est effectué  
à une température la plus proche possible de cette température de dégradation de la matière plastique.

De préférence, notamment quand la technique de dépôt est

exothermique, des moyens de refroidissement sont employés afin d'éviter d'atteindre la température de dégradation de la matière plastique. Cet emploi est alors particulièrement avantageux lorsque l'on procède selon la réalisation précédente, le plus près possible de cette température de dégradation. Il peut  
5 permettre de disposer de la durée de dépôt suffisante pour obtenir les épaisseurs requises, en plusieurs voire en une seule fois.

Dans le but de procéder dans les plages de températures les plus favorables selon l'invention, un mode de réalisation avantageux consiste à former le revêtement en plusieurs étapes. En particulier, le procédé comprend  
10 les opérations consistant successivement à

- a) stabiliser le substrat à revêtir à une température au moins égale à sa température maximale d'utilisation moins 20°C,
- b) former le revêtement en veillant à ce que la température du substrat n'atteigne pas la température de dégradation de la matière plastique,
- 15 c) effectuer à nouveau les opérations a) et b) si nécessaire, en fonction de l'épaisseur et autres caractéristiques recherchées pour le revêtement.

Bien que cela ne soit pas une limitation de l'invention, de nombreux procédés envisagés dans le cadre de celle-ci comprennent des techniques de dépôt exothermique, dans lesquelles la température du substrat croît pendant le  
20 dépôt du revêtement ; il peut donc être nécessaire, comme déjà dit, d'interrompre ce dépôt pour éviter que le substrat n'atteigne la température de dégradation de sa matière constitutive, puis de le refroidir à la température minimale requise conformément à l'invention.

Selon une variante particulièrement intéressante, le substrat est en  
25 polycarbonate, le revêtement étant formé à une température au moins égale à 120°C.

L'invention a également pour objet un produit comprenant un substrat en matière plastique muni d'un revêtement formé selon le procédé décrit ci-dessus, l'épaisseur moyenne du revêtement étant d'au moins 2  $\mu\text{m}$ , de  
30 préférence au moins 4  $\mu\text{m}$ , et de manière particulièrement préférée au moins 6  $\mu\text{m}$ .

Un autre objet de l'invention est l'application de ce produit comme pièce en matière plastique non nécessairement transparente telle qu'élément de

carrosserie (portière, aile, capot moteur, déflecteur ou équivalent dans des applications autres qu'automobiles), comme vitrage, notamment pour véhicule terrestre, aquatique ou aérien, en particulier pour véhicule automobile, vitrage de sécurité pour casque ou du type exigeant une résistance à la chaleur.

5 L'application d'un vitrage de l'invention pour le bâtiment ou le mobilier urbain – panneau publicitaire, abribus...- est également intéressante.

L'invention est illustrée par l'exemple de réalisation suivant.

### EXEMPLE

10 Une feuille de polycarbonate de 300 X 850 mm et 4 mm d'épaisseur, commercialisée par la Société Bayer sous la marque enregistrée Makrolon, est soumise au dépôt d'un revêtement par CVD plasma.

La chambre de dépôt est équipée d'une source plasma micro-onde de 350 X 900 mm composée de plusieurs antennes micro-ondes individuelles  
15 travaillant en mode post-décharge avec une puissance maximale totale de 16 kW à la fréquence de 2,45 GHz. Les gaz nécessaires pour le procédé de dépôt (oxygène, argon et hexaméthylsiloxane sont amenés dans la chambre à travers des contrôleurs de débits massiques et des tuyaux métalliques chauffés à 45°C.

20 Dans un premier essai conforme à l'invention, le revêtement est formé selon les quatre étapes suivantes :

- 1) chauffage du substrat à 120°C ;
- 2) dépôt de 2,5 µm de revêtement ;
- 3) refroidissement du substrat jusqu'à 120°C par arrêt du dépôt  
25 (exothermique) et
- 4) dépôt de 2,5 µm de revêtement.

La température atteinte par le substrat à la fin des étapes 2 et 4 est de 124-125 °C, c'est-à-dire juste inférieure à la température de ramollissement du polycarbonate.

30 Dans un second essai on omet d'agir sur la température du substrat : on dépose en une seule opération 5 µm de revêtement. La température du substrat varie d'environ 20°C (température ambiante) à 85°C.

Dans un troisième essai, on chauffe initialement le substrat à 120 °C ,



mais on dépose « en une fois » une épaisseur de 5  $\mu\text{m}$  de revêtement. A l'issue de la formation de la couche, le substrat est à une température de 130-132 °C, supérieure à la température de dégradation du polycarbonate ; sa déformation le rend incompatible avec une application comme produit transparent dans lequel une qualité optique même minimale, est requise .

Les vitrages résultant des premier et deuxième essais sont soumis à 500 tours de cycle Taber avec une meule CS 10 F sous une charge de 500g ; le voile mesuré est inférieur à 10 % dans les deux cas, ce qui traduit une résistance à l'abrasion satisfaisante.

D'autres vitrages résultant des premier et deuxième essais sont soumis à un cyclage thermique (ECER 43 10 X -30°C +90 °C en dix jours) , d'autres encore à un stockage à 90°C , et d'autres enfin à une cuisson dans l'eau bouillante. Sont évaluées la présence de fissures, respectivement le moment où elles apparaissent. Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous.

TABEAU

Essai	Cyclage thermique	Temps de stockage à 90°C avant apparition des premières fissures	Temps de cuisson avant apparition des premières fissures
1 (selon l'invention)	Pas de microfissuration	8 jours	2 heures
2 (sans chauffage)	Microfissuration	15 min	3 min

Les distances entre les fissures observées dans les revêtements sont de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$  à 1 mm. Leur apparition précède souvent une délamination du revêtement.

Le procédé de dépôt spécifique de l'invention permet donc d'éviter ou de retarder l'apparition de microfissures ; les conséquences bénéfiques sur l'adhésion du revêtement sur le substrat, ainsi que sur la qualité optique du produit, sont évidentes.

## REVENDEICATIONS

1. Procédé de formation d'un revêtement sur au moins une partie d'un substrat en matière plastique, caractérisé en ce qu'il est effectué à une température au moins égale à la température maximale d'utilisation du substrat revêtu moins 20°C.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il met en œuvre une CVD plasma.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il est effectué à une température au moins égale à la température maximale d'utilisation du substrat revêtu.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est effectué à une température inférieure à la température de dégradation de la matière plastique.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est effectué à une température la plus proche possible de la température de dégradation de la matière plastique.
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il met en œuvre des moyens de refroidissement.
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le revêtement est formé en plusieurs étapes.
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend les opérations consistant successivement à
  - a) stabiliser le substrat à revêtir à une température au moins égale à sa température maximale d'utilisation moins 20 °C ,
  - b) former le revêtement en veillant à ce que la température du substrat n'atteigne pas la température de dégradation de la matière plastique,
  - c) effectuer à nouveau les opérations a) et b) si nécessaire, en fonction de l'épaisseur et autres caractéristiques recherchées pour le revêtement.
9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le substrat est en polycarbonate et en ce que le procédé est effectué à une température au moins égale à 120 °C.
10. Produit comprenant un substrat en matière plastique muni d'un revêtement formé selon le procédé de l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que

l'épaisseur moyenne du revêtement est d'au moins 2  $\mu\text{m}$ , de préférence au moins 4  $\mu\text{m}$  et en particulier au moins 6  $\mu\text{m}$ .

- 5 11. Application du produit selon la revendication 10 comme pièce en matière plastique du type élément de carrosserie, déflecteur ou similaire, vitrage, notamment pour véhicule terrestre, aquatique ou aérien, en particulier pour véhicule automobile, vitrage pour le bâtiment ou le mobilier urbain, vitrage de sécurité pour casque ou du type exigeant une résistance à la chaleur.

DÉPARTEMENT DES BREVETS

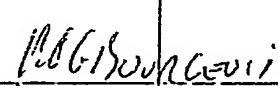
26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1.  
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		PL2 2002052 FR	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0210021	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
PROCÉDE DE FORMATION D'UN REVETEMENT SUR UN VITRAGE EN MATIÈRE PLASTIQUE			
LE(S) DEMANDEUR(S) :			
SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE 18 AVENUE D'ALSACE 92400 COURBEVOIE			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		HOFRICHTER	
Prénoms		ALFRED	
Adresse	Rue	RETHELSTRASSE 1	
	Code postal et ville	52062	AACHEN - ALLEMAGNE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		KLIEM	
Prénoms		HEINRICH	
Adresse	Rue	IM BRUHL 18	
	Code postal et ville	52477	ASLDORF - ALLEMAGNE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		 Le 05 août 2002 Jean-Pierre LEBAS Pouvoir 422-5/S.006	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

**BEST AVAILABLE COPY**